

# Química Inorgânica Avançada (IQU-708)

## Química de Coordenação – Aula 3



Roberto B. Faria

[faria@iq.ufrj.br](mailto:faria@iq.ufrj.br)

[www.iq.ufrj.br/~faria](http://www.iq.ufrj.br/~faria)



Departamento de Química Inorgânica

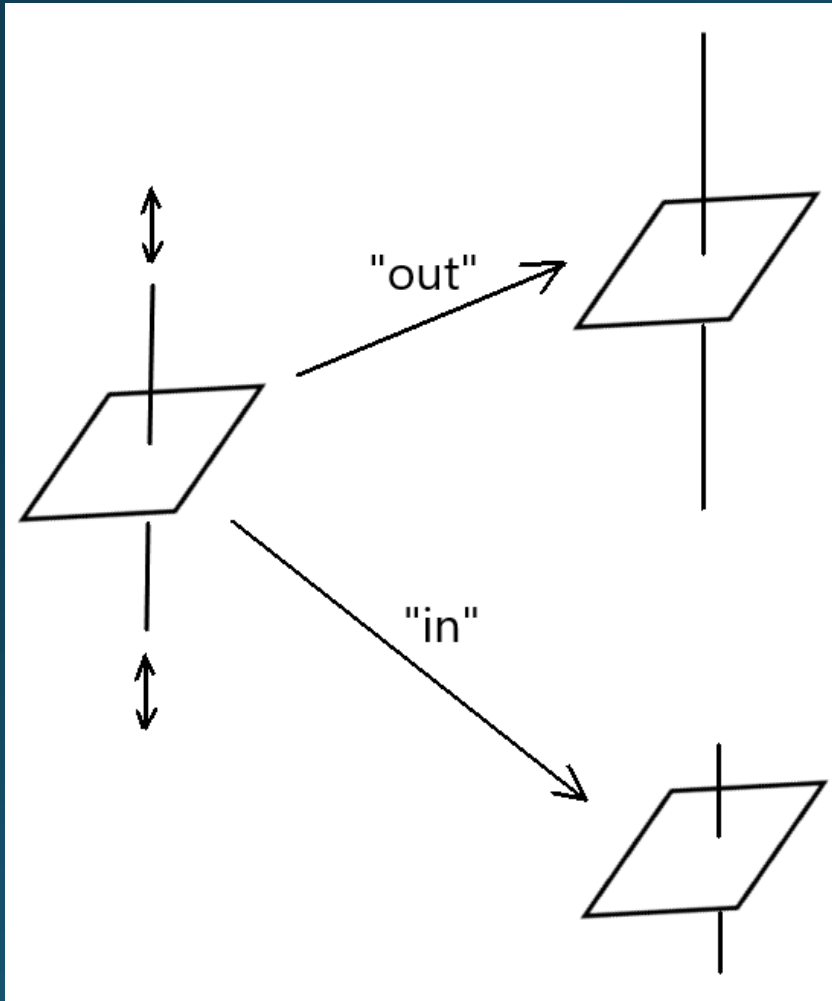
21/02/2024

# Efeito Jahn-Teller

Para uma molécula em um estado eletrônico degenerado, sempre ocorrerá distorção da geometria molecular para uma simetria menor, removendo assim a degeneração e levando a uma redução da energia do sistema.

# Efeito Jahn-Teller

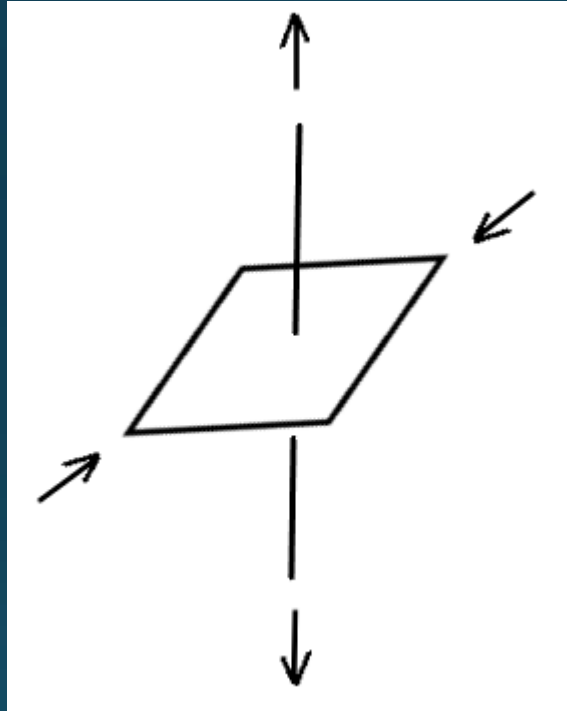
## Distorções da geometria octaédrica



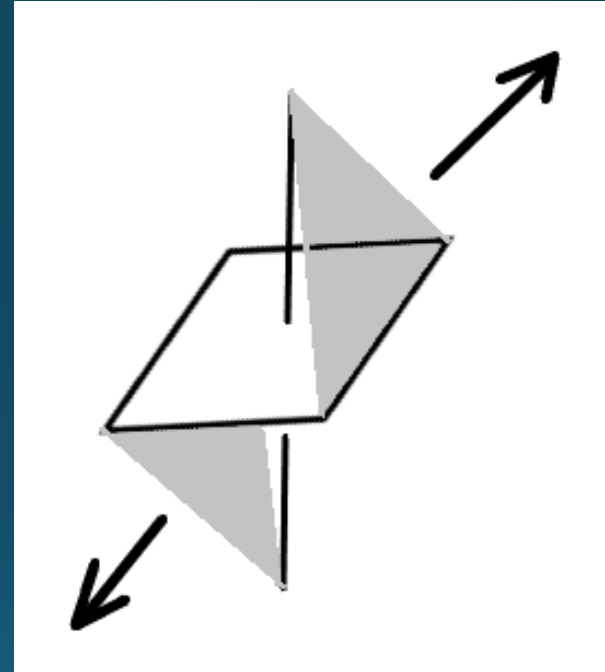
Deformação tetragonal

# Efeito Jahn-Teller

## Distorções da geometria octaédrica



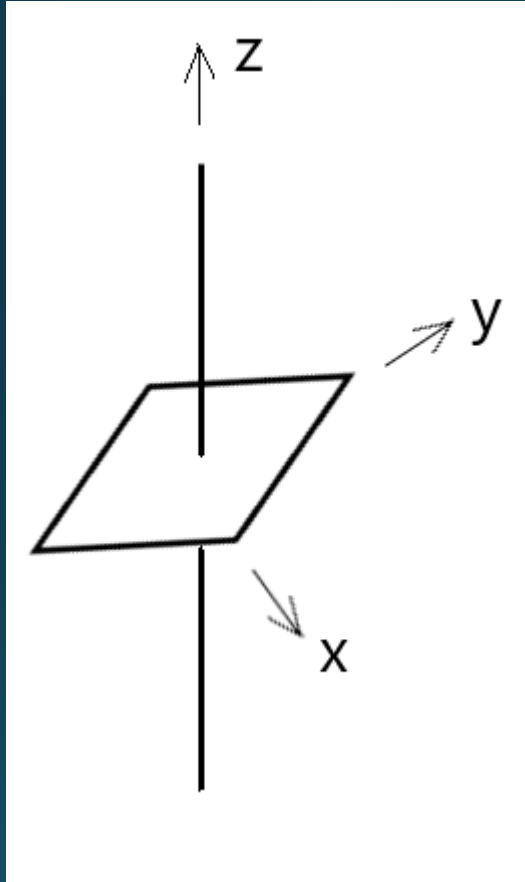
Resulta na geometria rômbrica



Resulta na geometria trigonal

# Efeito Jahn-Teller

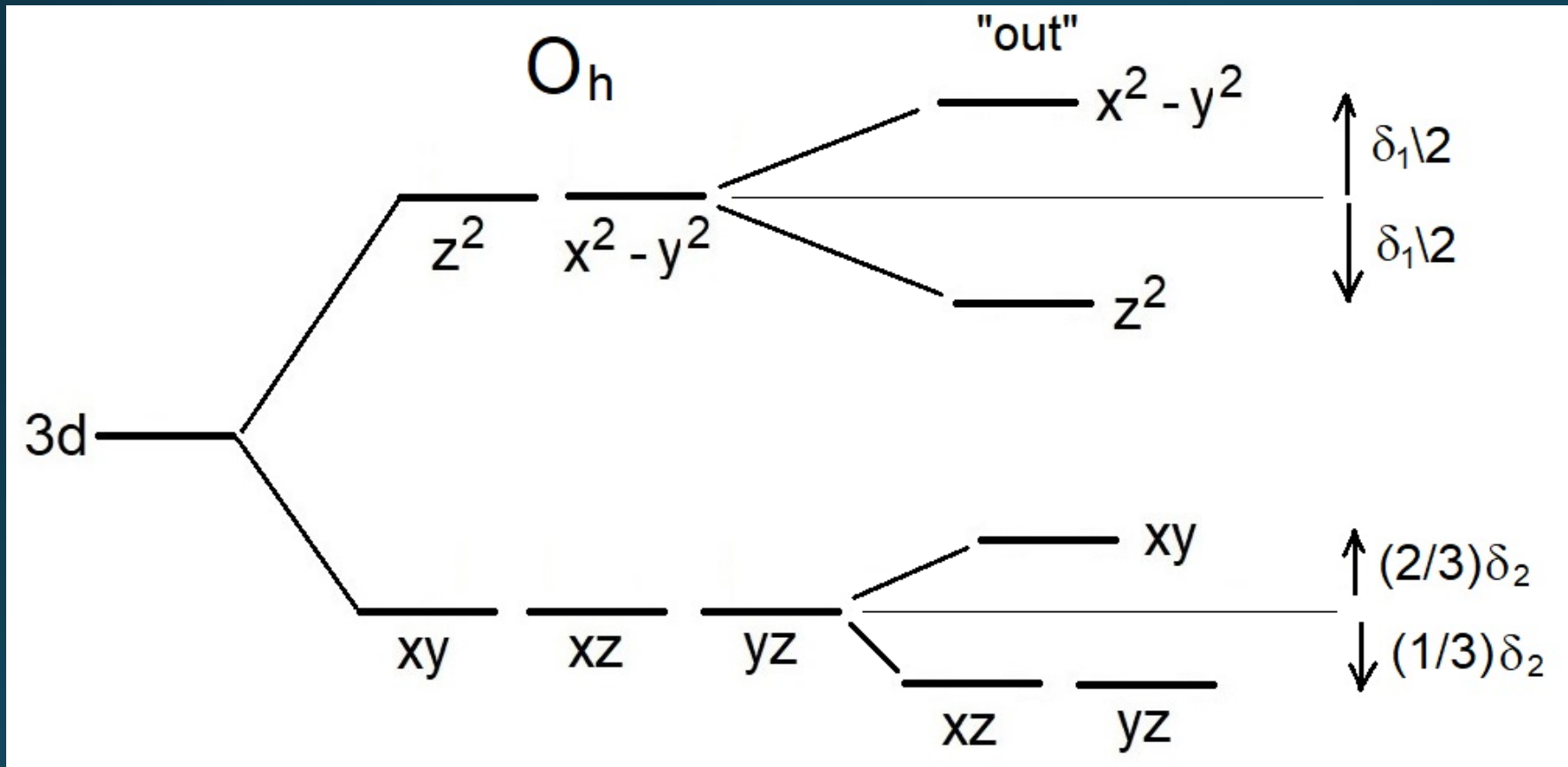
## Distorções da geometria octaédrica



A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais  $d(z^2)$ ,  $d(xz)$  e  $d(yz)$ .

# Efeito Jahn-Teller

## Distorções da geometria octaédrica

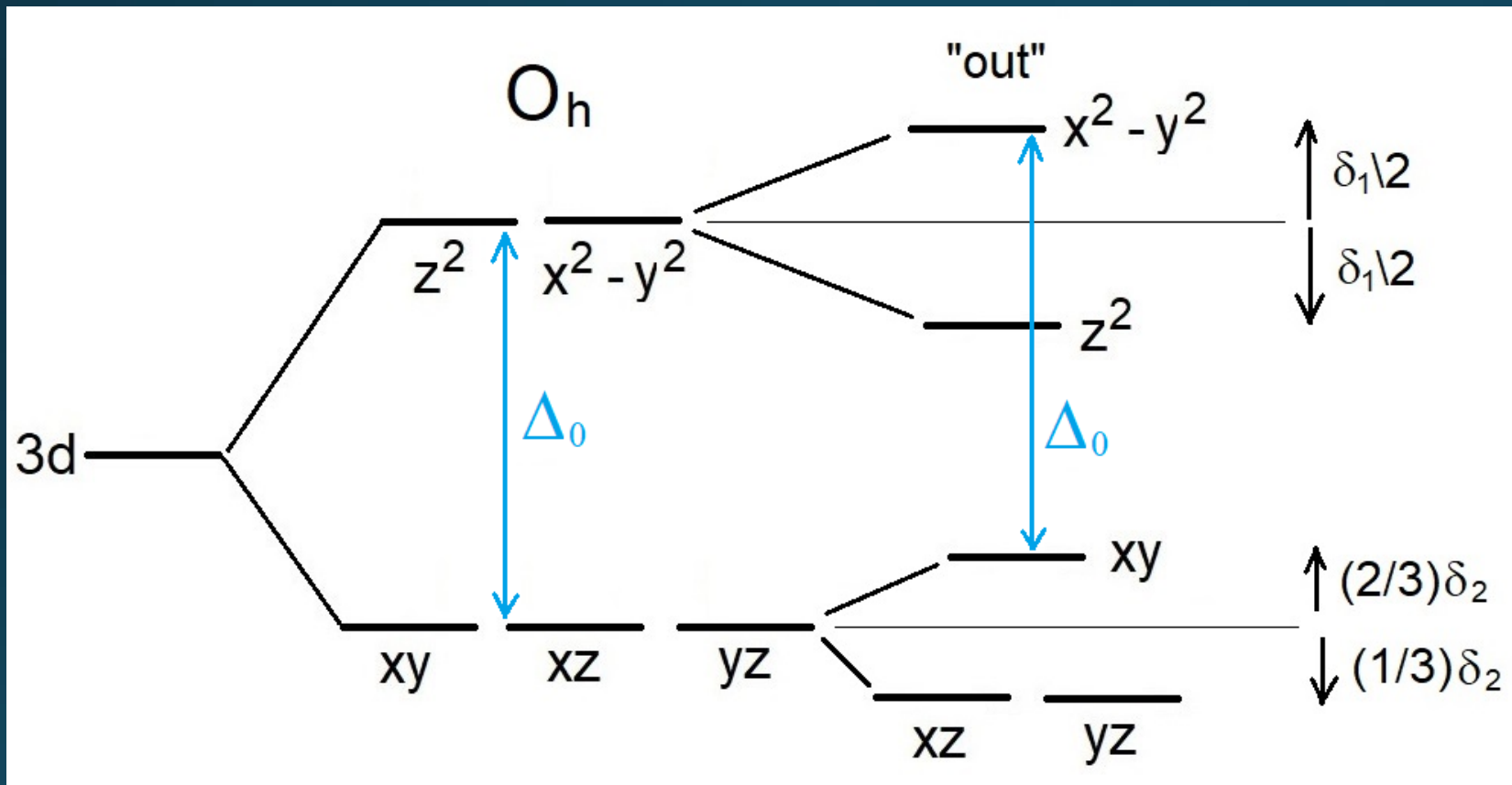


$$\delta_2 \ll \delta_1$$

A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais  $d(z^2)$ ,  $d(xz)$  e  $d(yz)$ .

# Efeito Jahn-Teller

## Distorções da geometria octaédrica

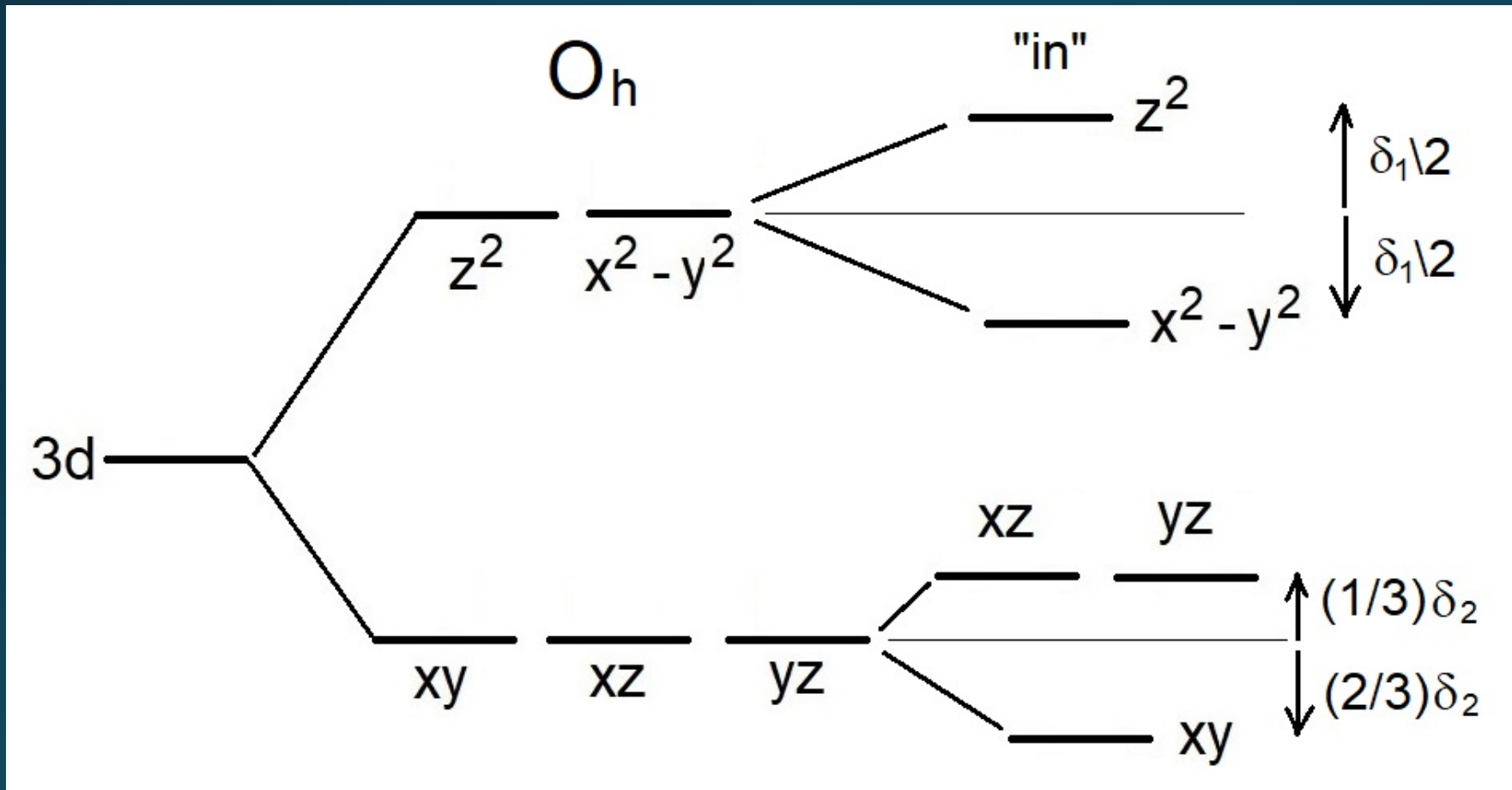


$$\delta_2 \ll \delta_1$$

Os orbitais que não têm a componente  $z$ ,  $d(xy)$  e  $d(x^2 - y^2)$ , se movimentam por igual, mantendo a distância  $\Delta_0$ .

# Efeito Jahn-Teller

## Distorções da geometria octaédrica



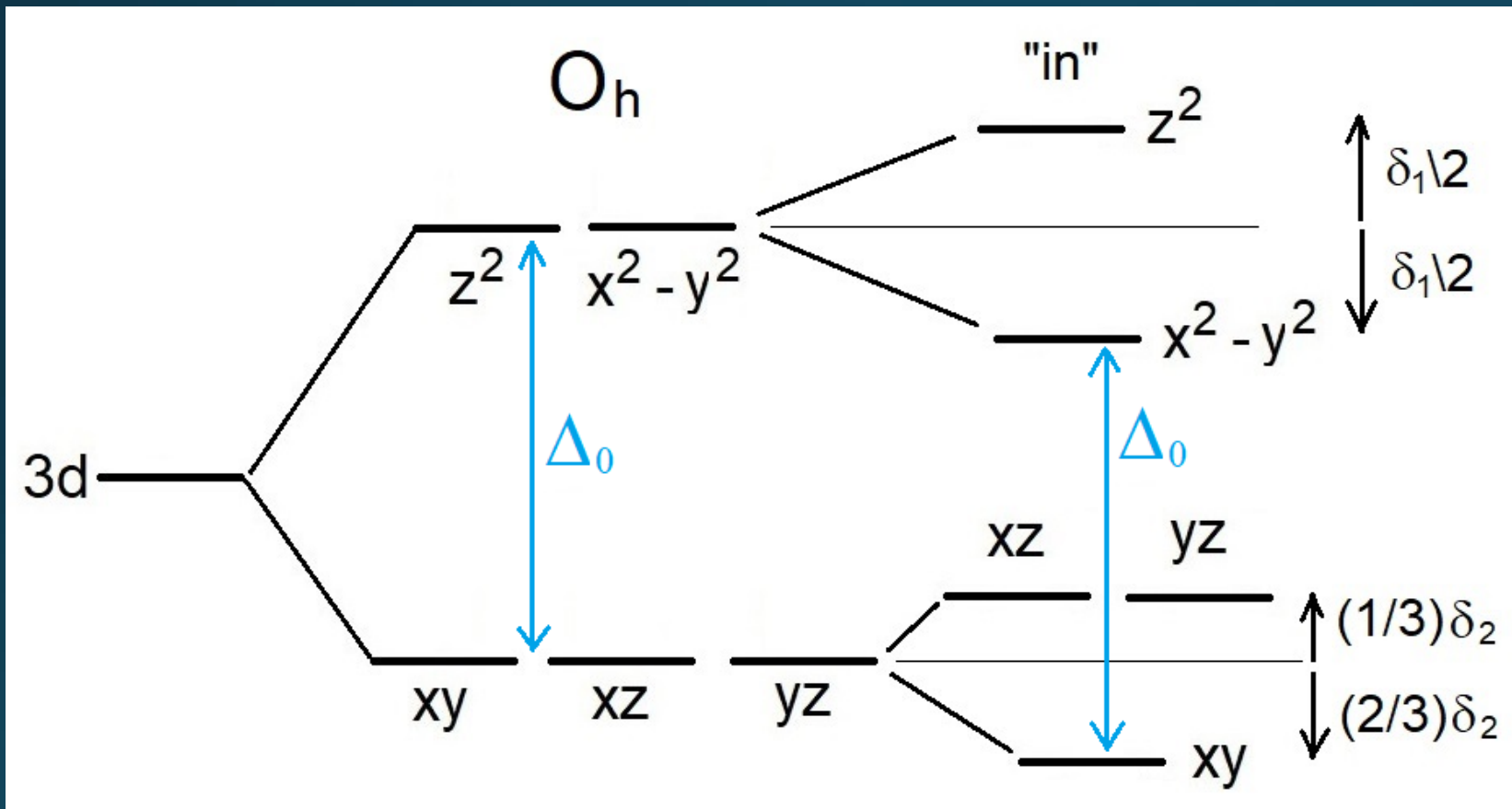
$$\delta_2 \ll \delta_1$$

A deformação tetragonal "in", aumenta a repulsão dos ligantes no eixo z, sobre os orbitais  $d(z^2)$ ,  $d(xz)$  e  $d(yz)$ .



# Efeito Jahn-Teller

## Distorções da geometria octaédrica

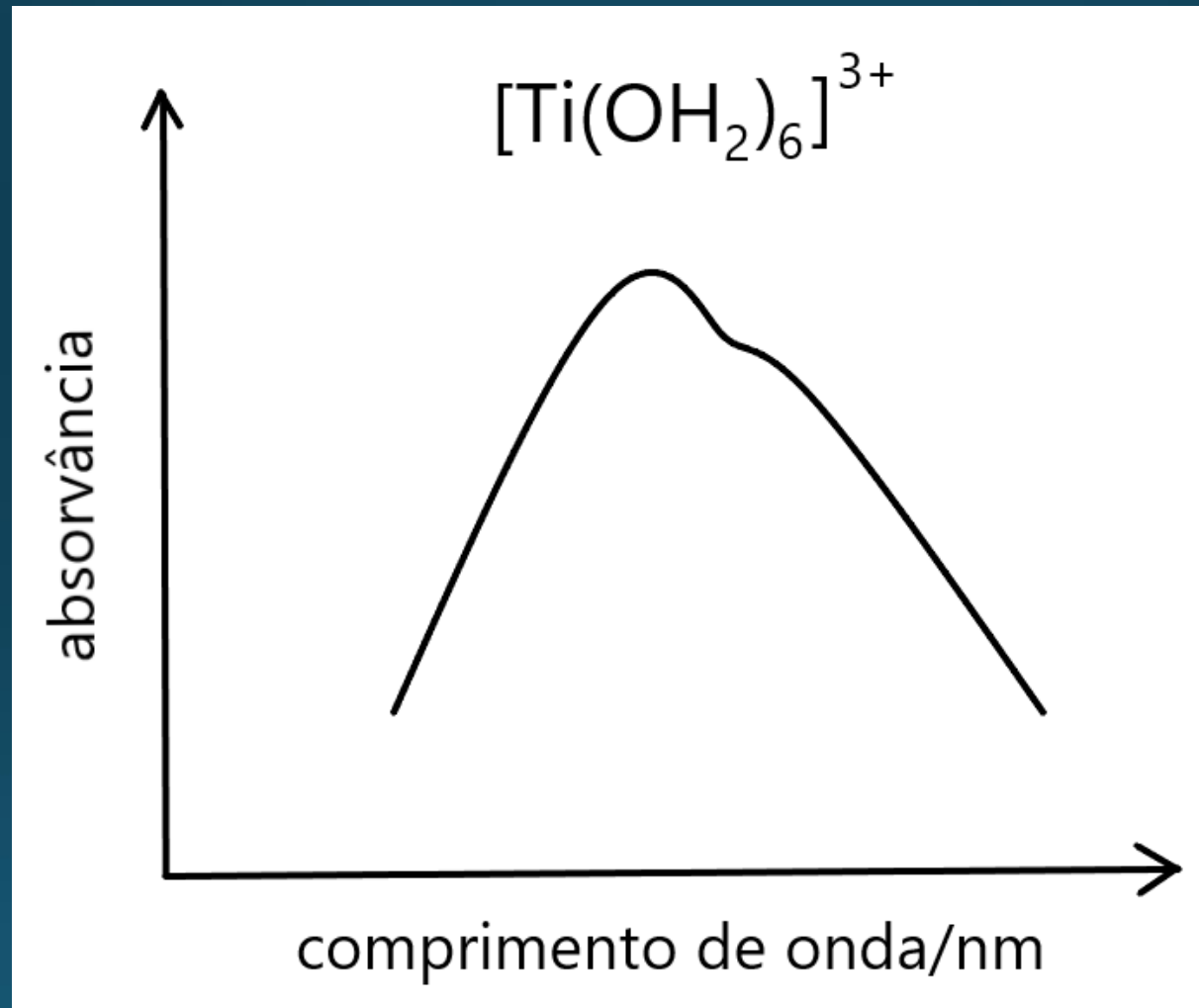


$$\delta_2 \ll \delta_1$$

Os orbitais que não têm a componente  $z$ ,  $d(xy)$  e  $d(x^2 - y^2)$ , se movimentam por igual, mantendo a distância  $\Delta_0$ .

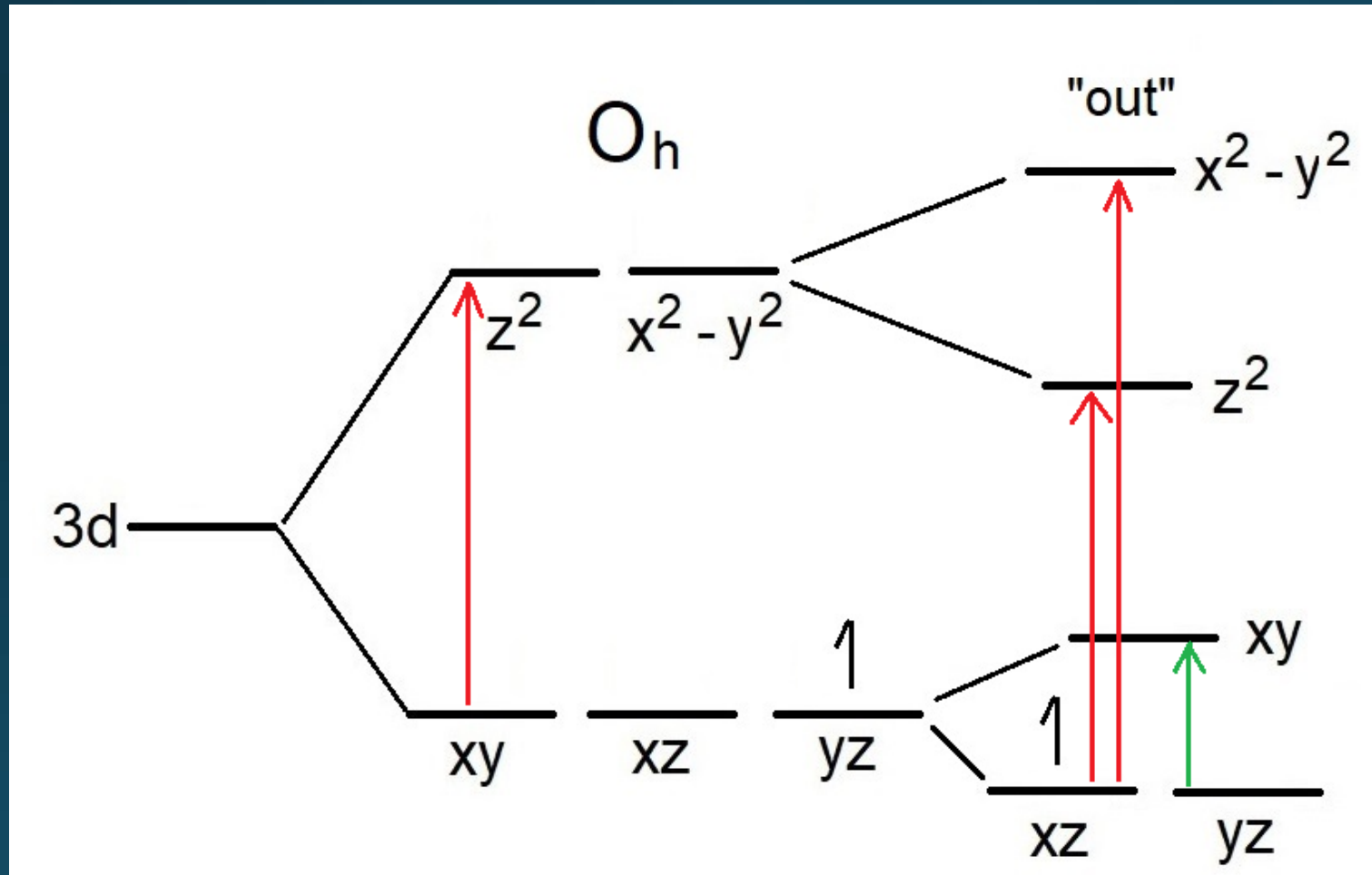
# Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectro ultravioleta-visível  $\text{Ti}^{3+}$  ( $d^1$ )



# Efeito Jahn-Teller

## Transições eletrônicas para um complexo $d^1$

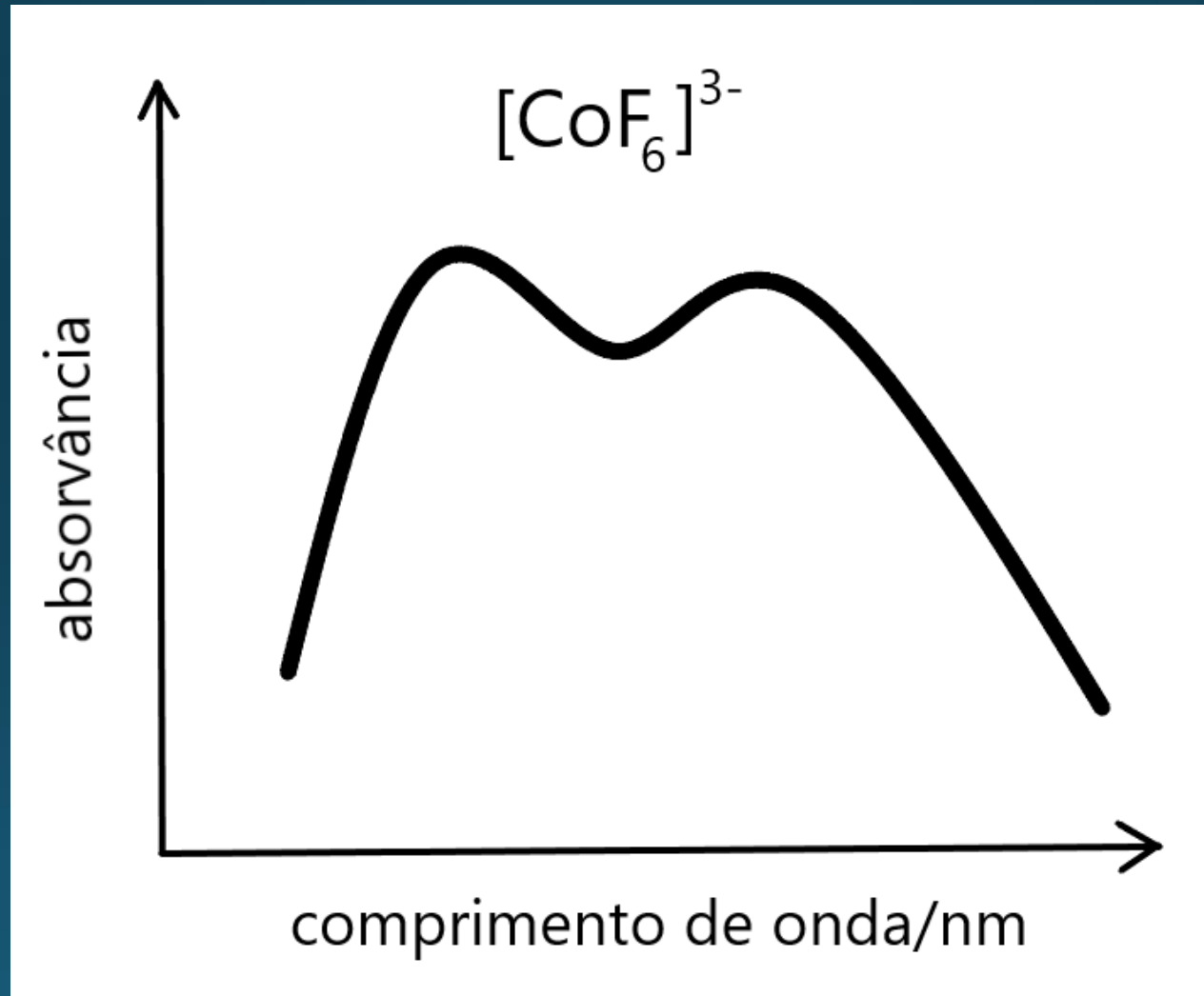


A deformação tetragonal "out", diminui a repulsão dos ligantes no eixo  $z$ , sobre os orbitais  $d(z^2)$ ,  $d(xz)$  e  $d(yz)$ .

A banda da transição eletrônica  $(xz, yz) \rightarrow (xy)$ , só seria vista no infravermelho.

# Evidências da distorção Jahn-Teller

## Espectro ultravioleta-visível $\text{Co}^{3+}$ ( $d^6$ ) – campo fraco



# Evidências da distorção Jahn-Teller

## Espectro ultravioleta-visível $\text{Co}^{3+}$ ( $d^6$ ) – campo fraco



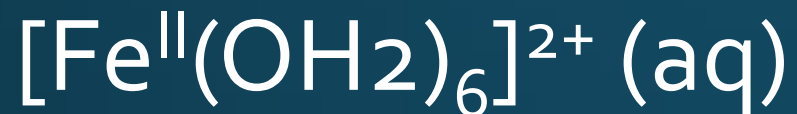
Ver

Espectros UV-vis para aulas.pptx

Cotton, F. A.; Meyers, J. *Amer. Chem. Soc.* 82:5023-6 (1960).

# Evidências da distorção Jahn-Teller

## Espectro ultravioleta-visível $\text{Fe}^{2+}$ ( $d^6$ ) – campo fraco



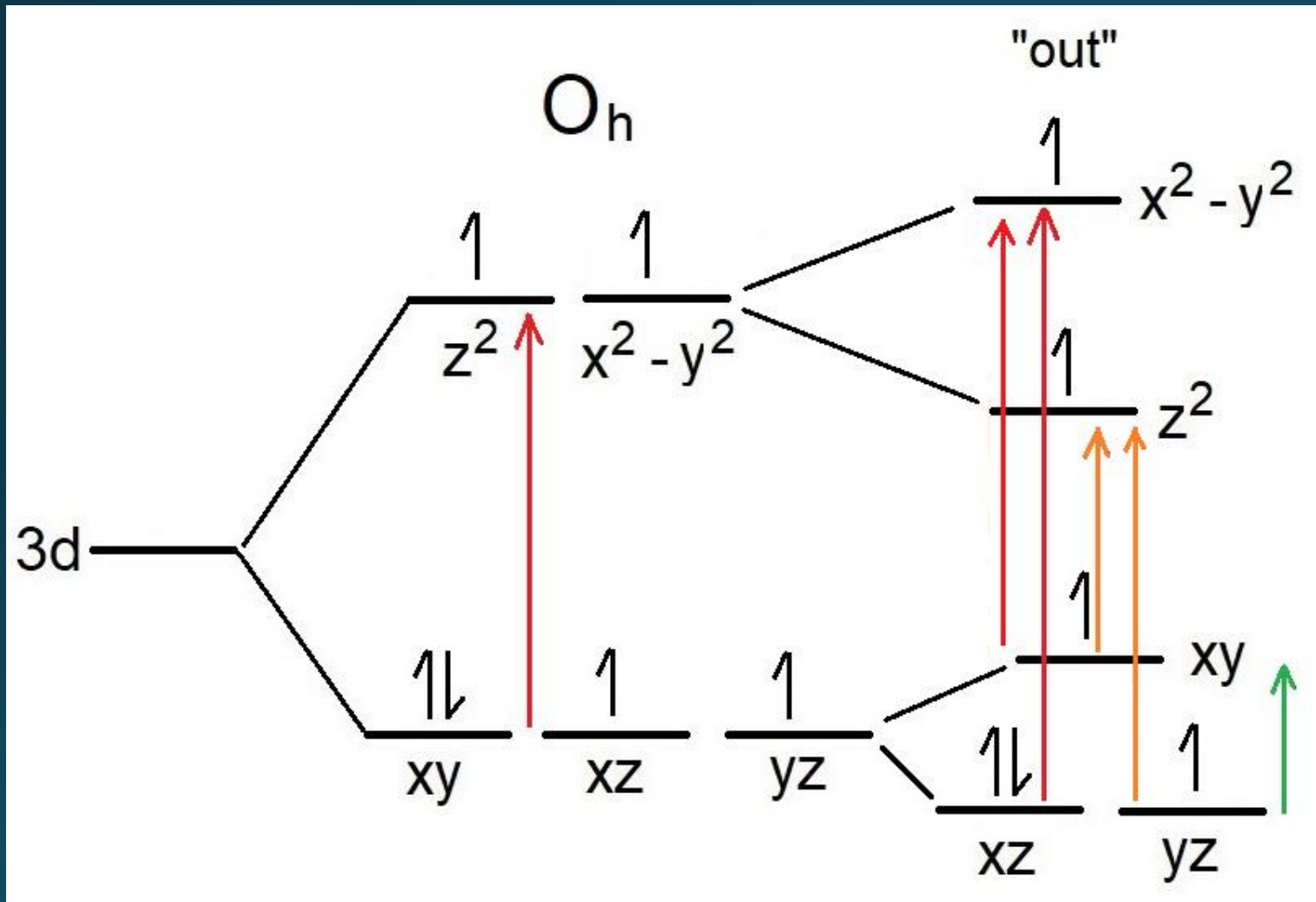
Ver  
Espectros UV-vis para aulas.pptx



Cotton, F. A.; Meyers, J. *Amer. Chem. Soc.* 82:5023-6 (1960).

# Efeito Jahn-Teller

## Transições eletrônicas para um complexo $d^6$ – campo fraco



As transições eletrônicas partindo dos orbitais  $(xz,yz)$  e  $(xy)$  para um mesmo orbital  $d(z^2)$ , são vistas como uma única banda porque  $\delta_2$  é muito pequeno.

Da mesma forma, as transições eletrônicas partindo dos orbitais  $(xz,yz)$  e  $(xy)$  para o  $d(x^2-y^2)$ , são vistas como uma única banda porque  $\delta_2$  é muito pequeno.

A banda da transição eletrônica  $(xz,yz) \rightarrow (xy)$ , só seria vista no infravermelho.

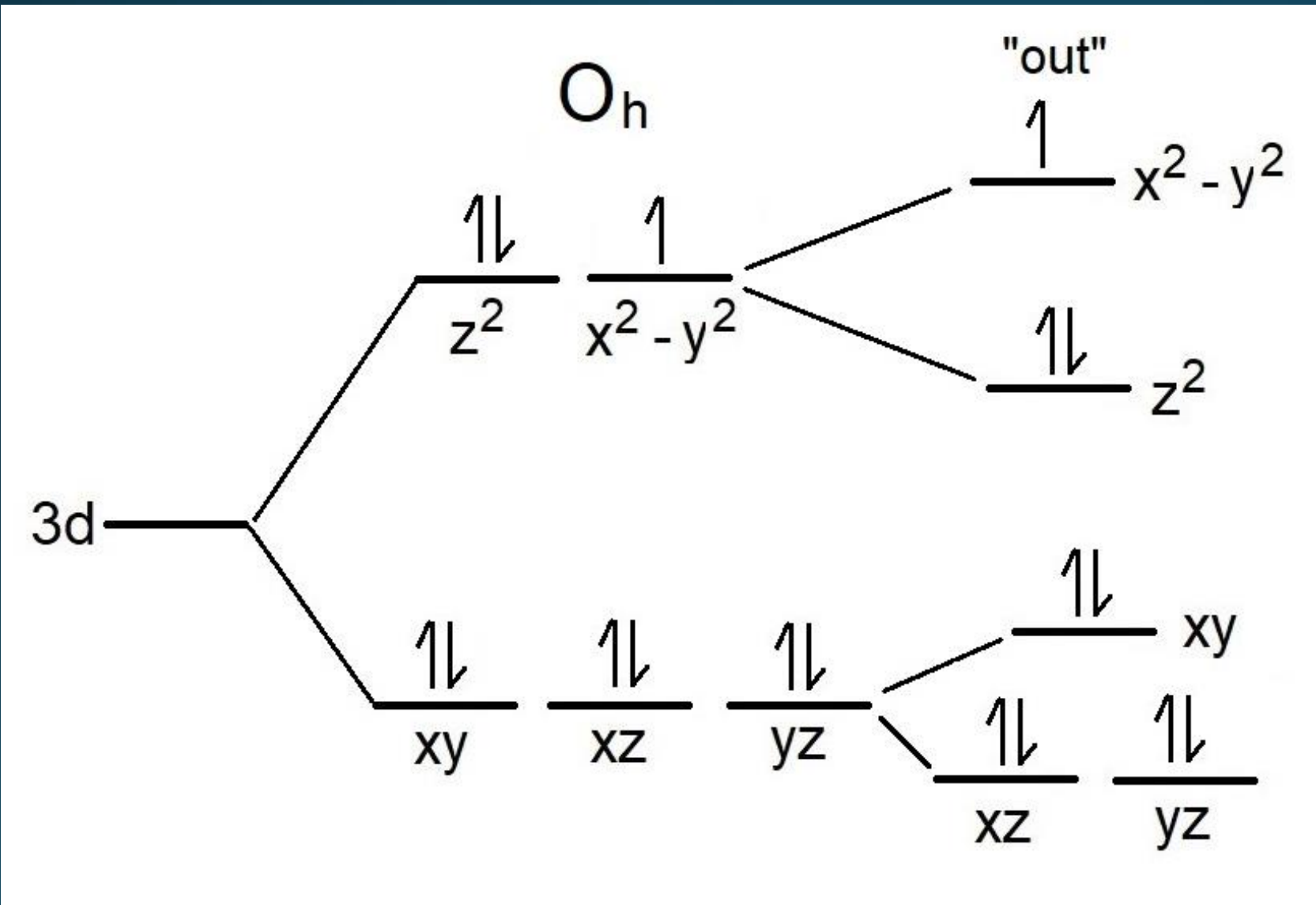
# Evidências da distorção Jahn-Teller

Distâncias de ligação (pm) em sólidos – campo fraco

	distâncias curtas	distâncias longas	d <sup>n</sup>	distorção
CuF <sub>2</sub>	4 × 193	2 × 227	9	tetragonal (out)
Na <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub>	4 × 191	2 × 237	9	tetragonal (out)
K <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub>	4 × 192	2 × 222	9	tetragonal (out)
NaCuF <sub>3</sub>	2 × 188; 2 × 197	2 × 226	9	rômbica
KCuF <sub>3</sub>	2 × 189; 2 × 196	2 × 225	9	rômbica
CuCl <sub>2</sub>	4 × 230	2 × 295	9	tetragonal (out)
CrF <sub>2</sub>	4 × 200	2 × 243	4	tetragonal (out)
KCrF <sub>3</sub>	2 × 200	4 × 214	4	tetragonal (in)
MnF <sub>3</sub>	2 × 179; 2 × 191	2 × 209	4	rômbica



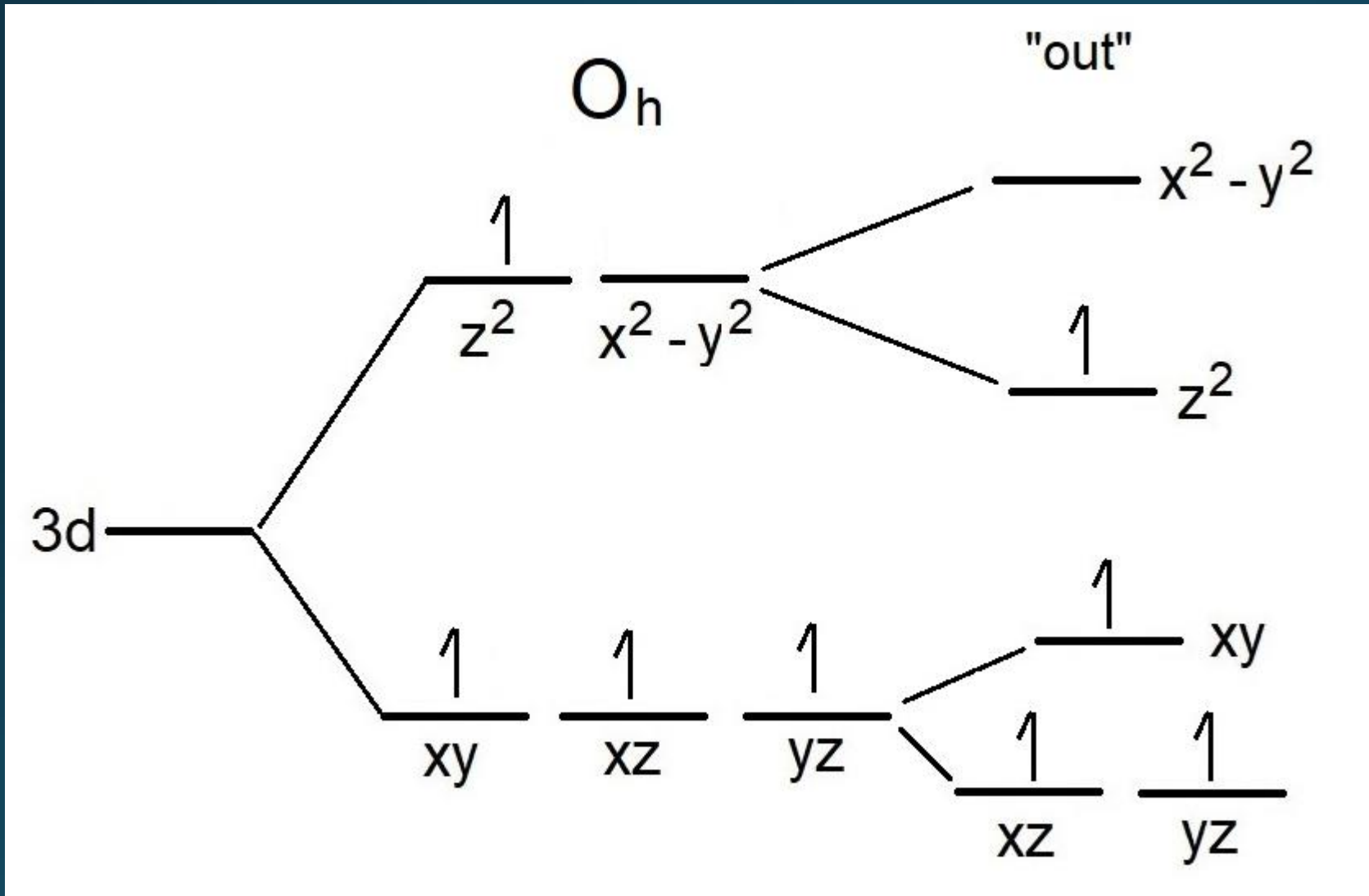
# Efeito Jahn-Teller



$d^9$

Como  $\delta_1 \gg \delta_2$ , o caso  $d^9$  é um dos mais favoráveis à deformação Jahn-Teller.

# Efeito Jahn-Teller



$d^4$

Como  $\delta_1 \gg \delta_2$ , o caso  $d^4$  (campo fraco) é também muito favorável à deformação Jahn-Teller.

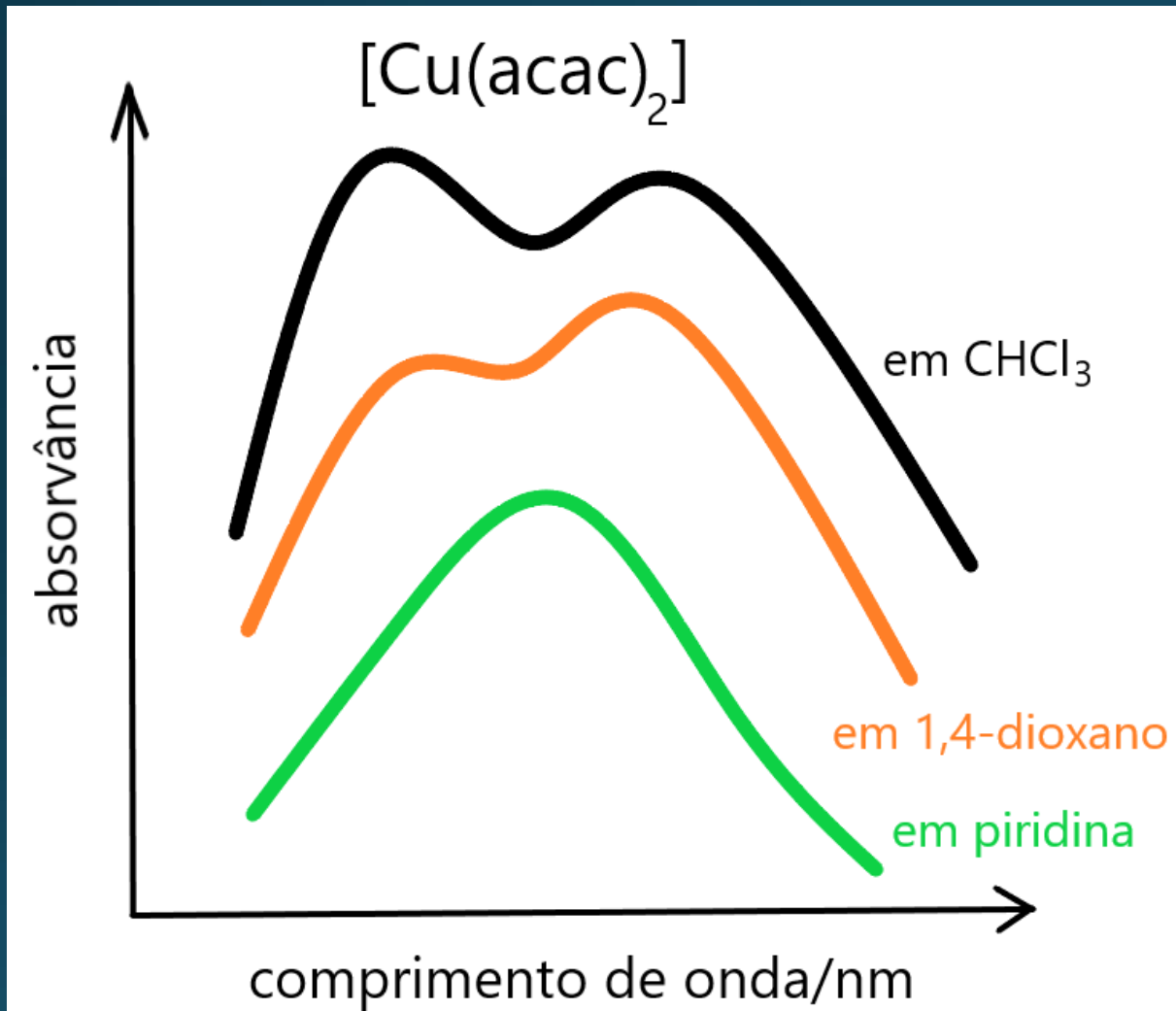
# Efeito Jahn-Teller

Os dados de raios X de complexos  $d_4$  e  $d_9$  evidenciam o que se chama de **Efeito Jahn-Teller estático**.

Chama-se de **Efeito Jahn-Teller dinâmico** a rápida conversão entre as distorções “in” e “out”, que pode ocorrer em temperatura ambiente, uma vez que a barreira energética envolvida é pequena.

# Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectros de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ ,  $d^9$ , em diferentes solventes

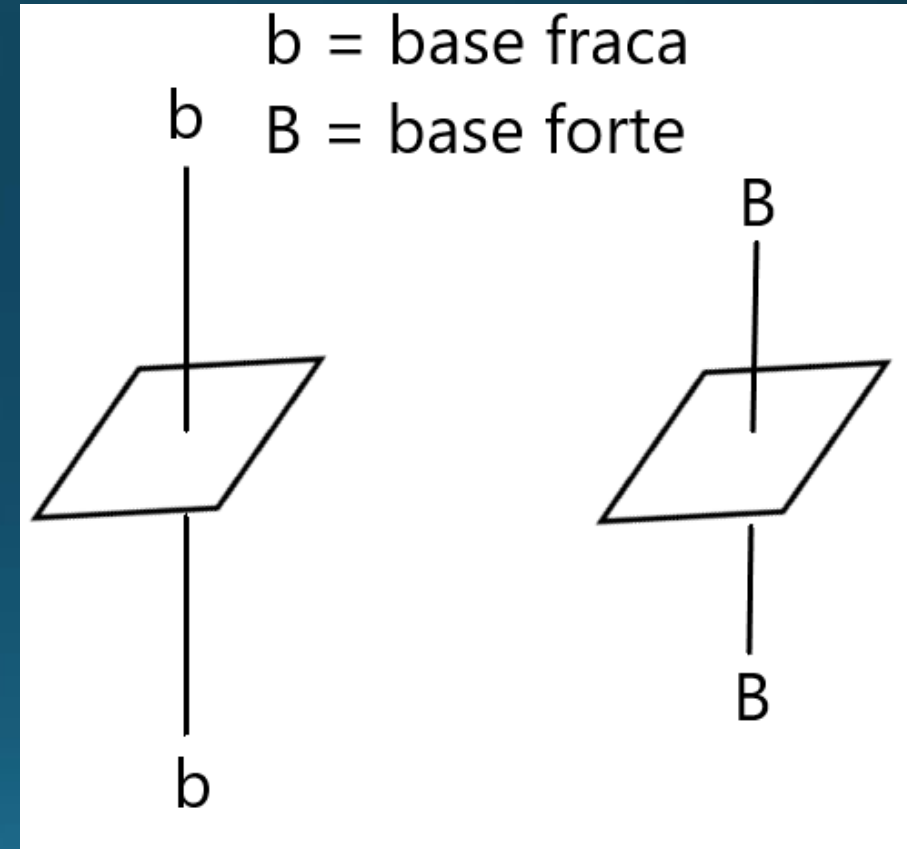
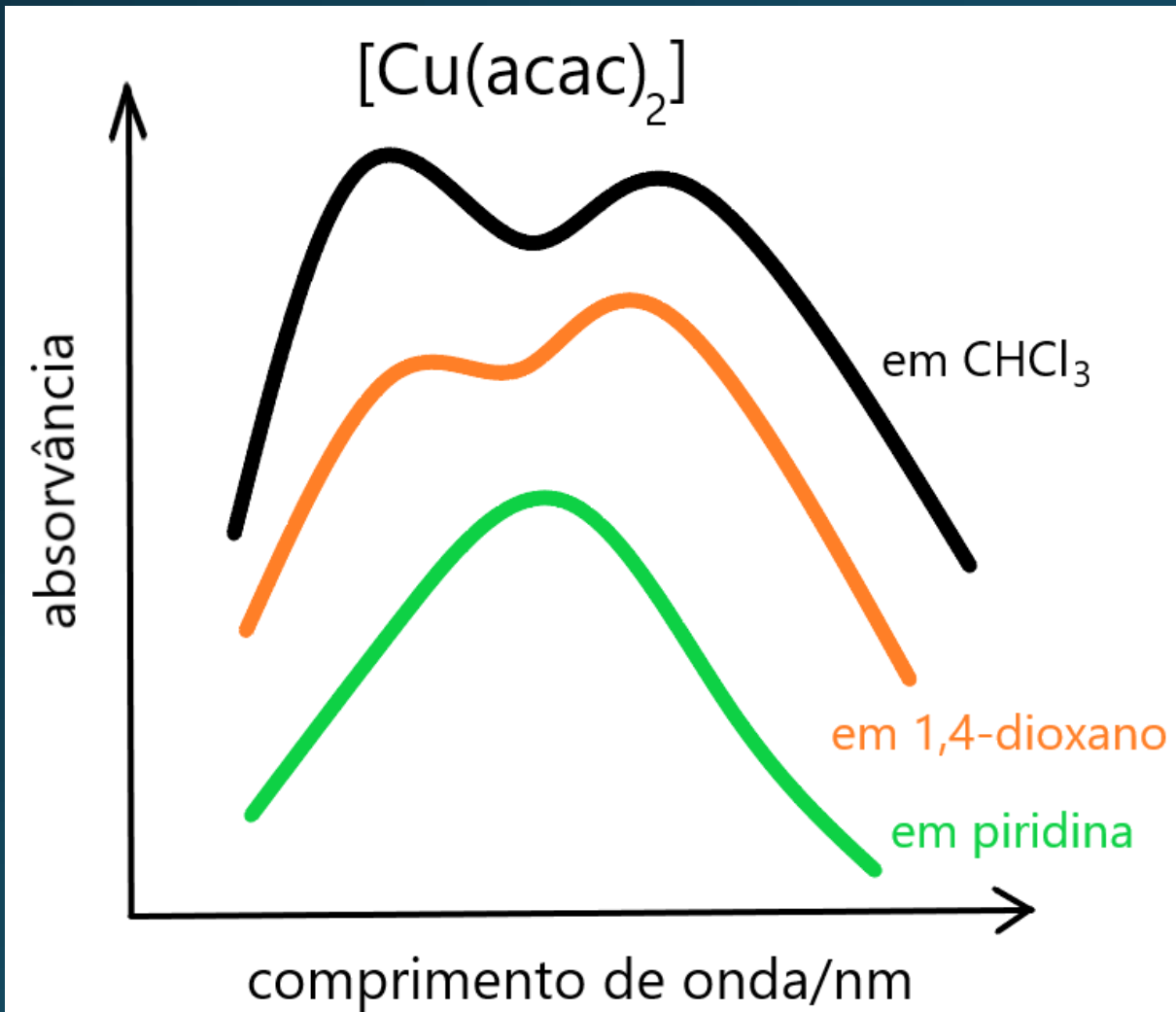


Basicidade:

piridina > 1,4-dioxano >  $\text{CHCl}_3$

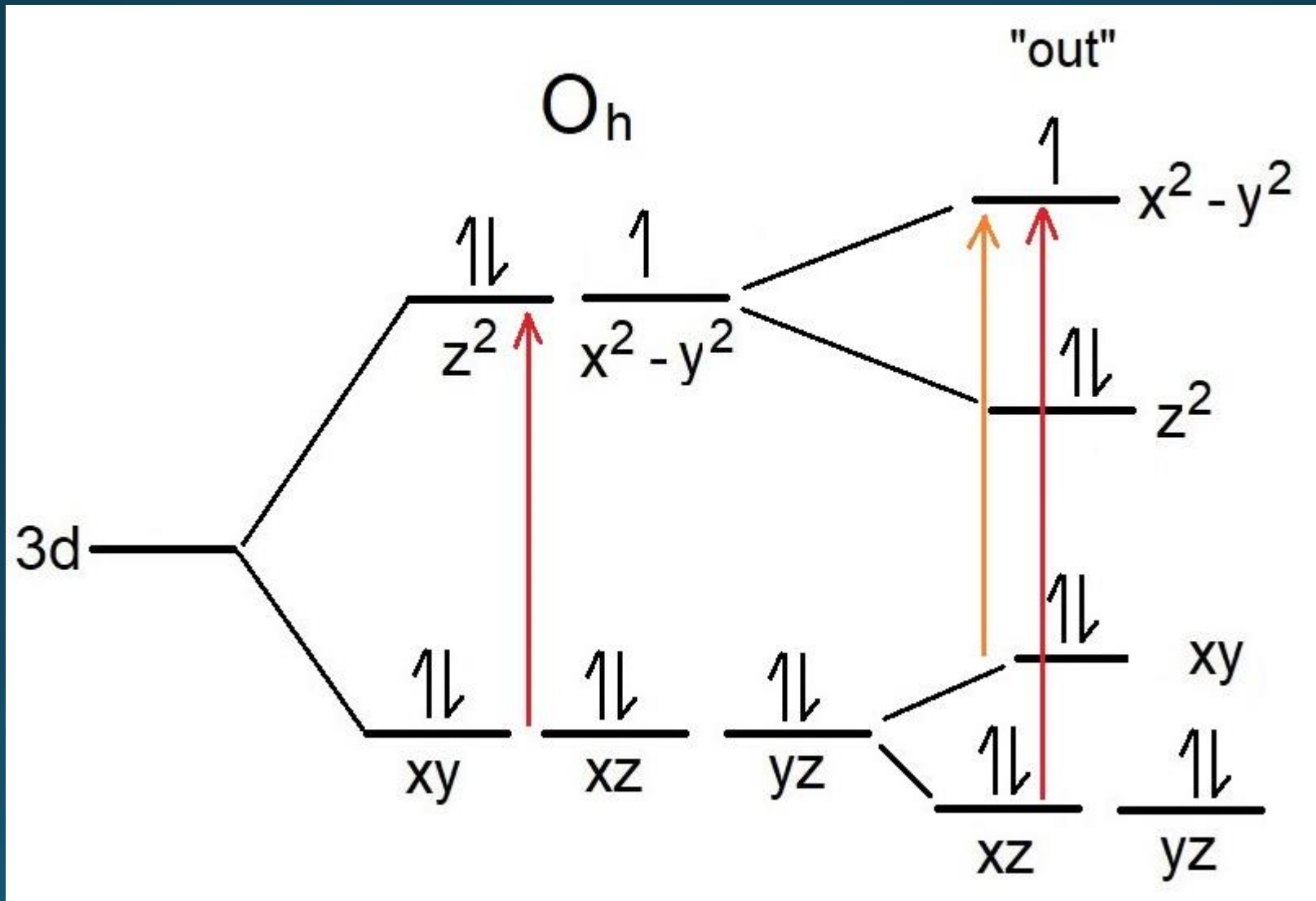
# Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectros de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ ,  $d^9$ , em diferentes solventes

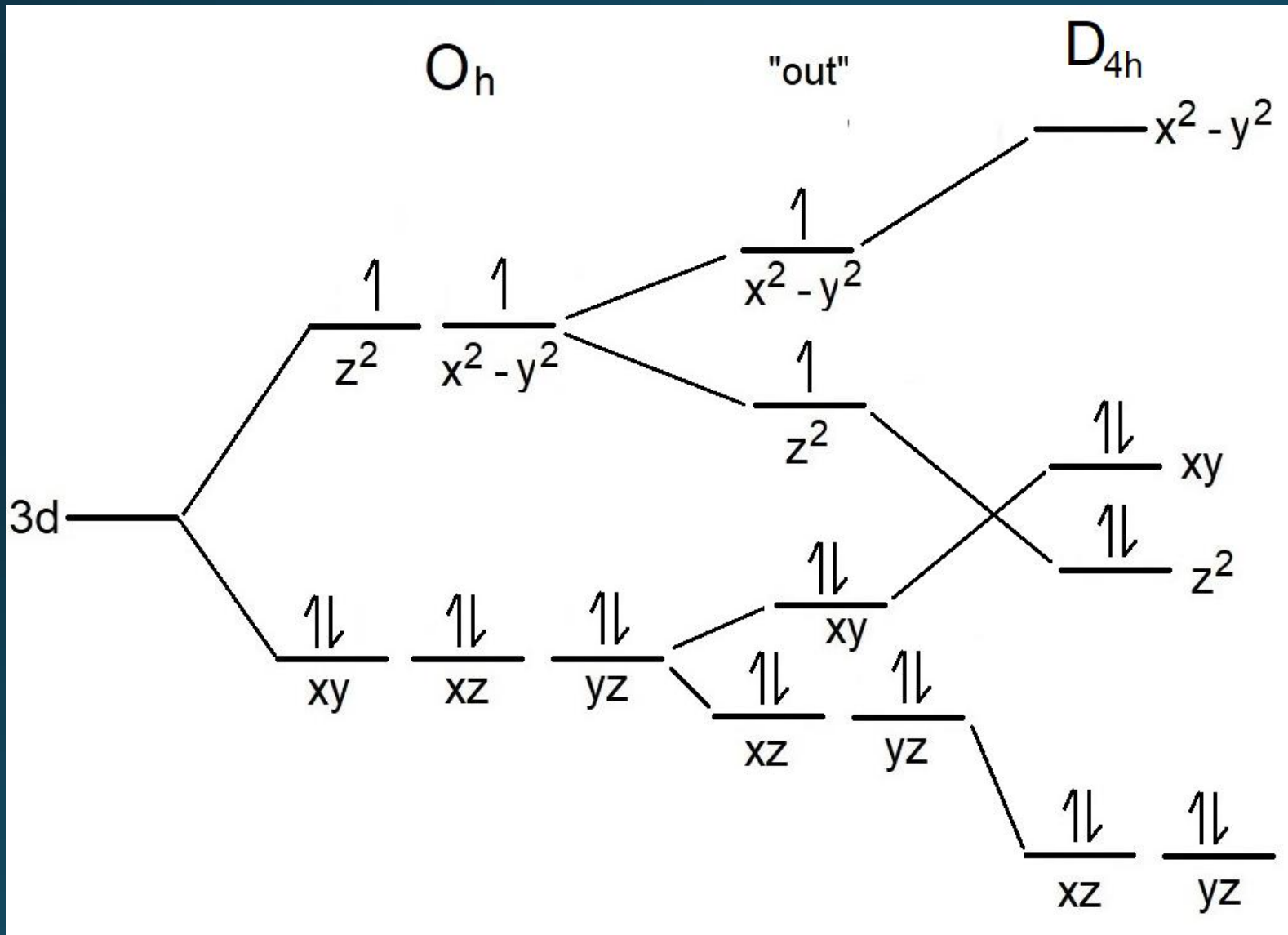


# Evidências da distorção Jahn-Teller

Espectros de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ ,  $d^9$ , em diferentes solventes



# Geometria quadrática plana



O caso  $d^8$ , campo forte, é o mais favorável à geometria quadrática plana, pois o orbital  $d(x^2 - y^2)$ , de alta energia, fica vazio, e os outros orbitais de baixa energia ficam ocupados, produzindo uma alta EECC.

# Geometria quadrática plana

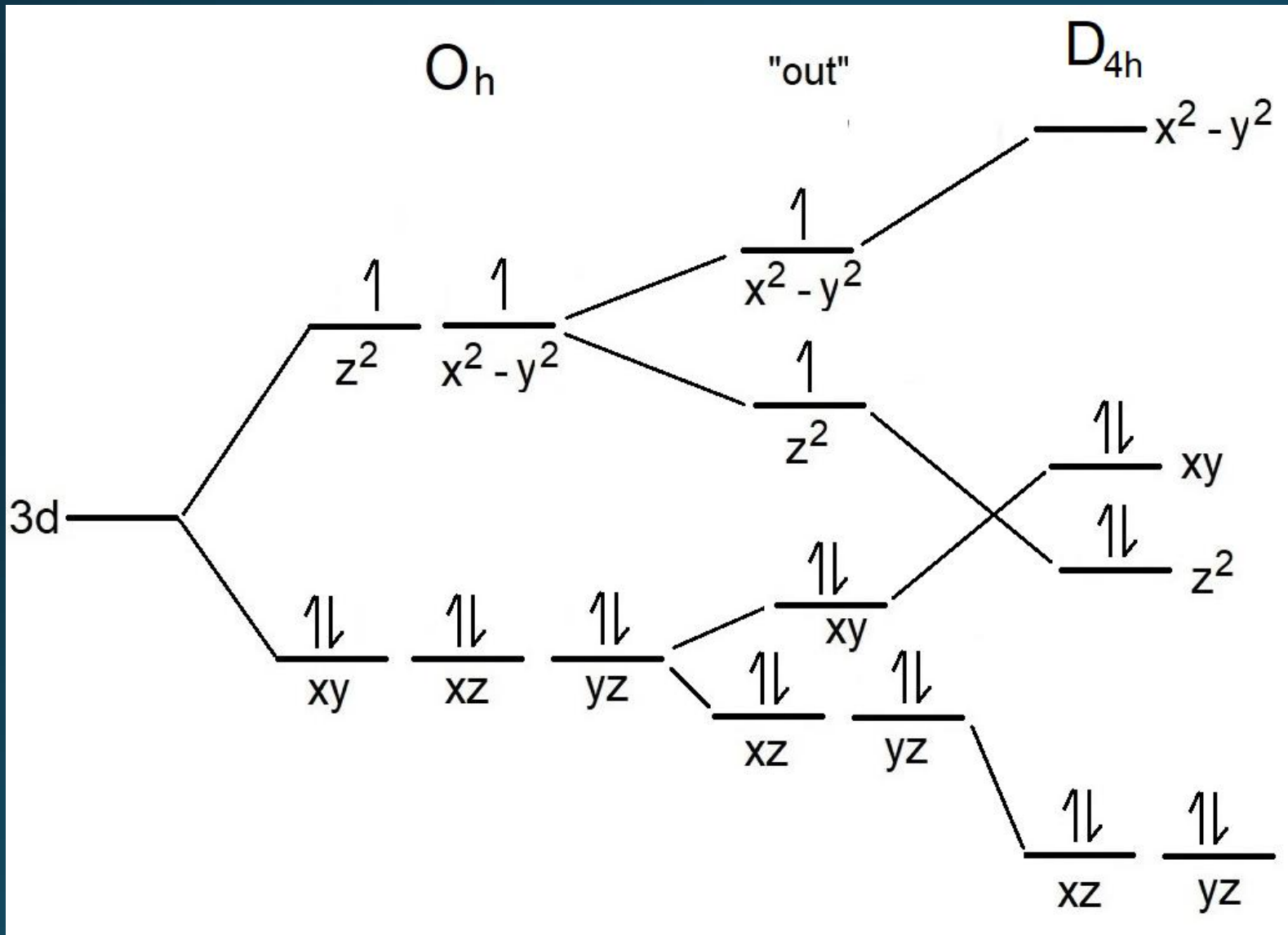
O caso  $d^8$ , campo forte, é o mais favorável à geometria quadrática plana, pois o orbital  $d(x^2-y^2)$ , de alta energia, fica vazio, e os outros orbitais de baixa energia ficam ocupados, produzindo uma alta EECC.

Exemplos (todos  $d^8$ , campo forte):





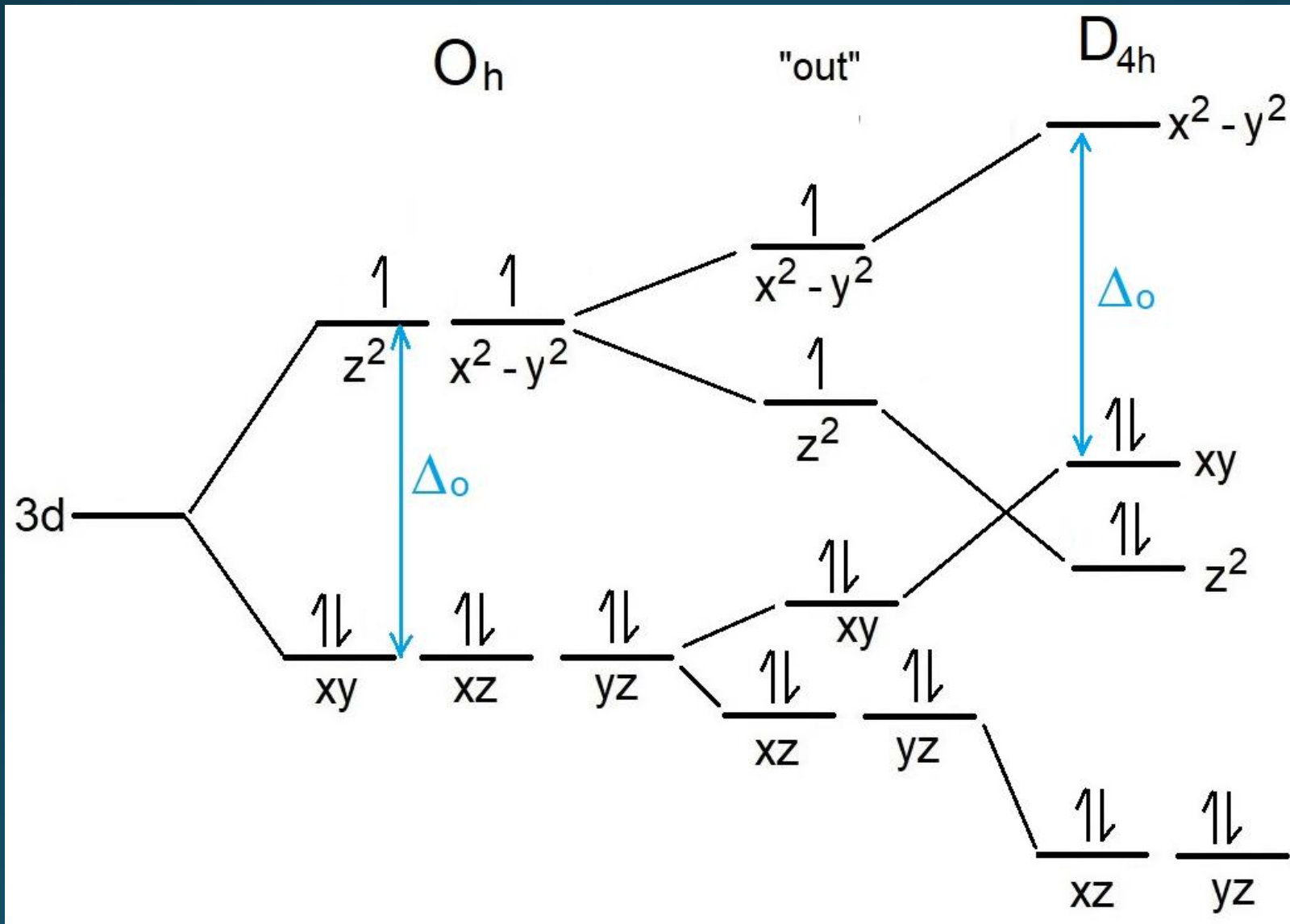
# Geometria quadrática plana



Este diagrama explica porque os complexos de  $Au^{2+}$  ( $d^9$ ) são instáveis, formando complexos de  $Au^{3+}$  ( $d^8$ ).

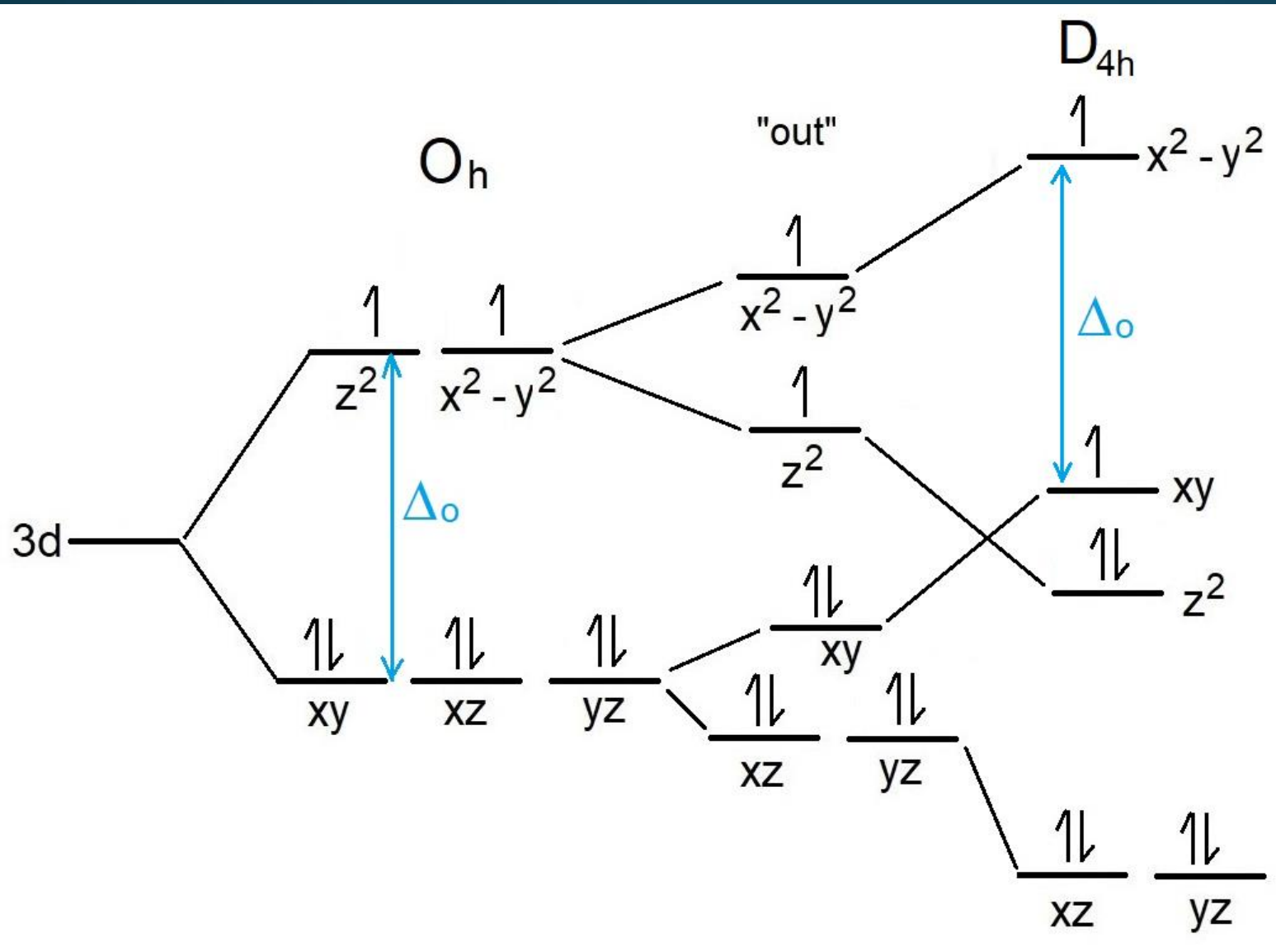
Explica também porque o  $Cu^{2+}$  ( $d^9$ ) não forma complexos quadráticos planos, e sim tetraédricos.

# Geometria quadrática plana



$d^8$  campo forte  
caso mais  
favorável para  
esta  
geometria

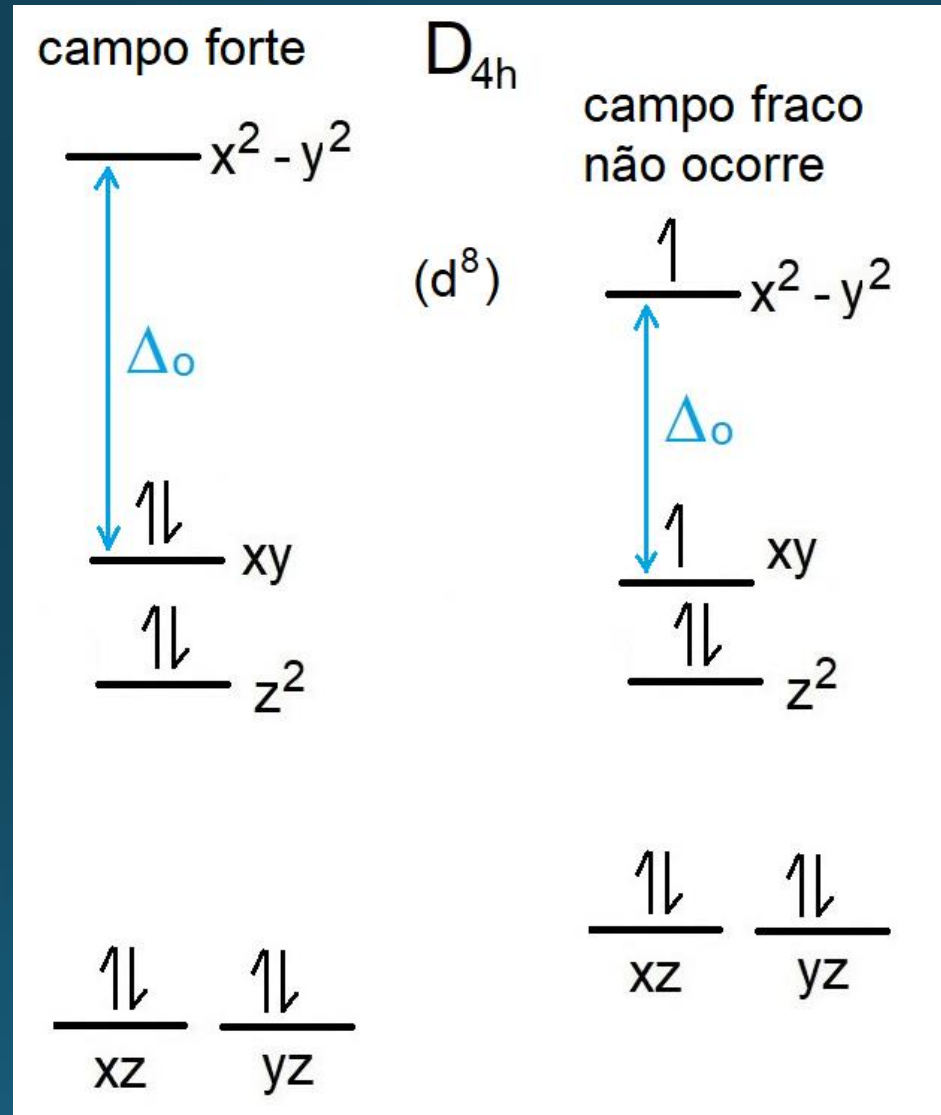
# Geometria quadrática plana



$d^8$  campo fraco

Este caso não ocorre porque o elétron no orbital  $d(x^2 - y^2)$  torna esse arranjo energeticamente desfavorável.

# Geometria quadrática plana



$d^8$  campo fraco não ocorre porque o elétron no orbital  $d(x^2 - y^2)$  torna esse arranjo energeticamente desfavorável.